

L6 ANSWER 13 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS

Full-text

AN 116:162099 HCA
TI Aromatic nonlinear optical material containing solid solution of carboxylic acid and cyanoamine

IN Takeya, Yutaka

PA Teijin Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 PP.

CCDEN: JHOXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 03259126	A2	19911119	JP 1990-56415	19900309

OS MARPAT 116:162099

AB The material consists of a solid soln. of carboxylic acid $XX_1Z(CH:CH)_nCH:C(CO_2H)CN$ ($n = 0-2$; $Z = C_5-C_{14}$ arom. group; $X, X_1 = R_{10}$, NR_2R_3 , SR_4 , CN , NO_2 , CO_2R_5 , $OCOR_6$, $CONR_7R_8$, $N(R_9)COR_{10}$, R_{11} ; $R_{1-11} = C_1-C_8$ hydrocarbon group, H) and arom. cyanoamine $NH_2Z_1(Z_2m)CN$ ($Z_1 = C_6-C_{12}$ arom. group; $Z_2 = halo, H$; $m = 1-8$). A material contg. 2-cyano-5-(4-methoxyphenyl)-2,4-pentadienonic acid and p-cyananiline showed high 2nd harmonic generation.

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-259126

Int.Cl.

G 02 F 1/35

識別記号

504

府内整理番号

7246-2K

⑫公開 平成3年(1991)11月19日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑬発明の名称 新規な芳香族非線形光学材料

⑭特 願 平2-56415

⑮出 願 平2(1990)3月9日

⑯発明者 竹谷 豊 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

⑰出願人 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

⑲代理人 弁理士 白井 重隆

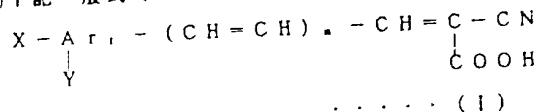
明細書

1. 発明の名称

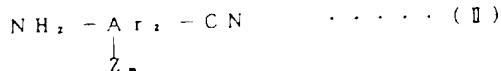
新規な芳香族非線形光学材料

2. 特許請求の範囲

(1)下記一般式 (I)



(式中、nは0、1または2を、Ar₁は炭素数5~14の芳香族基を、X、Yは同一または異なるR₁-O-で表されるエーテル基、-N(R₂)R₁で表されるアミノ基、-SR₁、-N(R₂)R₁で表されるチオエーテル基、ソアノ基、ニトロ基、-COOR₁、-OCOR₁で表されるエステル基、-CON(R₂)R₁、-N(R₂)COR₁で表されるアミド基、-R₁で表される炭化水素基からなる群から選ばれる官能基を示し、ここでR₁、R₂は同一または異なり、炭素数1~8の炭化水素基、または水素原子を示す)で表されるカルボン酸と、一般式 (II)



(式中、Ar₂は炭素数6~12の芳香族基を、Zはハロゲン原子または水素原子を、mは1~8の整数を表す)

で表される芳香族シアノアミンとの固溶体からなることを特徴とする新規な芳香族非線形光学材料。

(2)芳香族シアノアミンのアミノ基とシアノ基とが相互にパラ位またはベリ位に置換されており、ハロゲン原子が塩素原子またはフッ素原子である請求項1記載の新規な芳香族非線形光学材料。

(3)芳香族シアノアミンがp-シアノアニリンまたはテトラフルオロ-p-シアノアニリンである請求項1記載の新規な芳香族非線形光学材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、非線形光学材料に関し、さらに詳細には大きな二次の非線形光学物性を有する有機芳香族系材料に関する。

〔従来の技術〕

非線形光学効果とは、例えばレーザ光のような強い光電場を物質に印加した場合、その物質の電気分極応答が印加電界の大きさの単に一次に比例する関係から、印加電場の大きさの二次以上の高次の効果が表れることをいう。

二つの非線形光学効果には、入射光の波長を $1/2$ の波長変換する第2高調波発生、1種類の波長の光を2種類の光に変換させるパラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合などがある。これらの諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、将来的には、光データ処理、情報処理または光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として使用される可能性がある。一般に、この分野においては、 LiNbO_3 を中心に、無機材料が研究検討されているが、無機材料は、その性能指標があまり大きくなないこと、応答速度が小さい、形態加工性が良くない、吸湿性が大きい、安定性が低いなどの

難点から所望の光学素子を形成するのに大きな困難を伴う欠点があった。

近年、これらの無機材料に対して、有機材料の検討が盛んに試みられるようになってきた。

これは、有機物の応答が主として、 π 電子系の分極に準拠するので、非線形光学効果が大きく、かつ応答速度も大きいためであることが確かめられ、報告されている。例えば、エイシーエスシンポジウムシリーズ、233巻 (ACS Symposium Series 第233巻、1983) に数多くの報告例がなされている。

本発明で問題とする二次の非線形光学特性は、3階のテンソルであるので、分子または結晶で対象中心が存在すると顕在化しない。この理由のために、有機物では、分子のレベルでは大きな分子非線形感受率を有していても、固体化、結晶化の段階ではその大きい非線形感受率を発現させる背景となる分極の効果のゆえにより安定な中心対称のある構造が優先的に形成され、このために光学素子として二次の非線形光学効果が全く発現され

ないという問題があった。

一般に、第2高調波発生能は、分子内での分極が大きく、かつその分極の寄与が大きくなる長い共役系ほど大きくなるが、逆に共役長さが長くなると吸収波長は、長波長側に移り、入射光の $1/2$ 波長に対応することが起こる。その際、発生する第2高調波を吸収し、屈折率の変化する光損傷による第2高調波発生能が失われる。従って、単純に共役長さを延長することは有利でないことが多い。

例えば、下記式(1)で表されるようなカルボキシル基、シアノ基のごとく電子吸引性の大きい基と、さらにベンゼン環に種々の置換基を導入することで分子分極を増大させた化合物は、環内の電子配置の移動効果の結果、大きな非線形性が期待されるが、実際にはその分子分極の大きさのため反転対称中心を有する構造となり、第2高調波の発生が観測されないことが多い。一般に、結晶構造を制御することは、困難な技術であり、対称中心を離すような結晶系を作成するのは難

しい。

この困難を克服するために、本発明者は、先に光学活性のキラル構造を利用する発明を出願し (特願昭63-72080号明細書、特願昭63-720821号明細書)、分子レベルでの非線形感受率をそのまま結晶構造に発現させることに成功している。

一方、高い二次の非線形光学特性を有する代表的な材料として、2-メチル-4-ニトロアニリン (MNA) がある。この化合物は、本来大きい分子非線形感受率を有する α -ニトロアニリンが、分極効果で結晶化に際して、反転対称中心を形成するために、メチル基を導入することでこの形成を抑制するために開発された材料である。 α -ニトロアニリンそのものが反転対称中心のない構造を取り得れば、新規に合成する必然性がないばかりか、分極効率の高い単純な構造の効果を充分に発現させることが可能となり、工業的意義は大きいものと考えられる。

一方、このような分極構造を有しながら、その

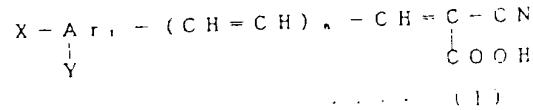
構造の割合をために、本来、アミノ基、高濃度発生能が発現できない他の化合物として、ニトロ基の代わりに同じ電子吸引性基であるシアノ基を有する例えばp-シアノアニリンで表される化合物群が存在する。これらの化合物も、その分子オーダーでの非線形分極性が発現できれば材料の特異性の観点、成形加工の容易さなど、工業的意義は大きい。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、種々の非線形光学素子のための二次の非線形発生能を増大させた、p-シアノアニリン系化学構造を有する材料の反転対称性のない結晶性化合物を提供することを目的とする。

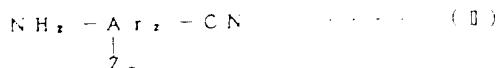
(課題解決のための手段)

本発明は、下記一般式(1)



(式中、nは0、1または2を、Ar₁は炭素数5~14の芳香族基を、X、Yは同一または異なる

官能基を示す)で表されるエーテル基、-N(R₁)₂で表されるアノ基、-OR₁で表されるチオエーテル基、-Ar基、ニトロ基、-COOR₁、-OCOR₁で表されるエスチル基、-CON(R₁)R₂、-N(R₁)COR₁で表されるアミド基、-R₁で表される炭化水素基からなる群から選ばれる官能基を示し、ここでR₁~R₂は同一または異なり、炭素数1~8の炭化水素基、または水素原子を示す)で表されるカルボン酸と、一般式(2)



(式中、Ar₂は炭素数6~12の芳香族基を、Zはハロゲン原子または水素原子を、mは1~8の整数を示す)で表される芳香族シアノアミンとの固溶体からなることを特徴とする新規な芳香族非線形光学材料を提供するものである。

一般式(1)において、Ar₁は炭素数5~14の芳香族基を示す。このAr₁としては、例えばピリジン、ベンゼン、ビフェニル、インデン、

ナフタレン、ビフェニレン、アセナフチレン、アフルオレン、フェナントレン、アントラセン、ヘンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、キサンテンから誘導される基を挙げることができる。就中、ベンゼンまたはナフタレンから誘導される基が好ましい。

また、一般式(1)において、XおよびYは前記基を示すが、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキン基、カーブトキシ基、フェノキシ基などのエーテル基；アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(n-ブロビル)アミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基などのアミノ基；メチルチオ基、エチルチオ基、カーブロビルチオ基、フェニルチオ基などのチオエーテル基；シアノ基；ニトロ基；Ar₁の芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、カーブロビルエステル基、カーブチルエステル基、フェニルエステル基

ル基のような-COOR₁で表されるエステル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のような-OCOR₁で表されるエステル基；Ar₁の芳香族基から誘導されるカルボン酸のアンモニアとのアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ブロビルアミド基、ジブロビルアミド基、ブチルアミド基、ジブチルアミド基、アニリドのような-CON(R₁)R₂で表されるアミド基；ホルミルアミド基、アセチルアミド基、ブロピオニルアミド基、ブチリルアミド基、ベンゾイルアミド基のような-N(R₁)COR₁で表されるアミド基；あるいはメチル基、エチル基、カーブロビル基、カーブチル基、カーベンチル基のような炭化水素基が挙げられ、好適にはメトキシ基、エトキシ基、カーブロボキシ基、フェノキシ基などのエーテル基；アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基な

などのアーチ基、カルチオ基、エチルチオ基、エニルチオ基などのチオエーテル基；シアノ基；ニトロ基；A₁の芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、フェニルエスチル基のような-COO-R₁で表されるエフテル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基のような-OOCOR₁で表されるエスチル基；A₂の芳香族基から誘導されるカルボン酸のアンモニアとのアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、アニリド基のような-CO-N(R₂)R₃で表されるアミド基；ナルミルアミド基、アセチルアミド基、ベンゾイルアミド基のような-N(R₄)COR₅で表されるアミド基；あるいはメチル基、エチル基、n-ブロピル基のような炭化水素基である。

また、一般式(I)において、XおよびYのいずれかが水素原子の場合、水素原子以外の置換基は-C≡H=C-H-基とP-位またはo-位にあることが好ましく、ともに水素原子以外の場合にはP-位およびo-位にあることが好ましい。

は、相互にp-位またはペリ位にあることが好ましい。

ハロゲン原子は、p-位またはペリ位に位置しあうこれらの原子団に対して、複数のハロゲン原子相互は、対称、非対称の位置に置換していくてもかまわないが、電子の吸引効果を考えると対称に位置する方が好ましい。

一般式(II)の化合物としては、4-シアノアニリン、2-フルオロ-4-シアノアニリン、3-フルオロー-4-シアノアニリン、2-クロロー-4-シアノアニリン、3-クロロー-4-シアノアニリン、2, 6-ジフルオロー-4-シアノアニリン、2, 6-ジクロロー-4-シアノアニリン、3, 5-ジフルオロー-4-シアノアニリン、テトラフルオロー-4-シアノアニリン、テトラクロロー-4-シアノアニリン、1-シアノ-4-アミノナフタレン、1-シアノ-5-アミノナフタレン、2-シアノ-6-アミノナフタレン、1-シアノ-8-アミノナフタレンなどが好ましく用いられる。

非線形光学効果を高めしめるためには、分子構造として大きな双極子を有することが必要であり、この目的のために一般式(I)は、シアノ基、カルボキシル基を同一炭素原子上に存在させる。

また、その分子分極が相互に干渉しあうためには共役系があることが望ましいが、共役長さが長くなると吸収極大が長波長側に伸び、入射光波長、あるいは第2高調波により損傷を生ずる恐れがある。このため、共役長はあまり長くてはならない。

一方、一般式(II)において、A₁は、炭素数5~10の芳香族基を表す。このA₁としては、ベンゼン、ビフェニル、インデン、ナフタレン、ビフェニレン、アセナフチレンから誘導される基を挙げることができる。就中、ベンゼン、ナフタレンから誘導される基が好ましい。

また、一般式(II)において、Zは、ハロゲン原子または水素原子を表し、mは1~8の整数を表す。ハロゲン原子としては塩素原子またはフッ素原子が好ましく用いられる。

また、一般式(II)において、-CN、-NH₂

本発明の固溶体は、一般式(I)のカルボン酸と一般式(II)のシアノアミンとが、モル比で1:5~5:1から好ましく形成される。

固溶体の形成は、溶融物、固相あるいは適当な溶媒の中での混合により実施しうる。かかる溶媒としては、エタノール、メタノールらのアルコール類、ジオキサン、テトラハイドロフランらの環状エーテル類を好ましく挙げることができる。

また、融液から固溶体を形成する方法が操作性の観点からより好ましいが、化合物の安定性の観点から、あまり高温で行うのは好ましくなく、作成するシアノアミン誘導体の融点付近に設定することが、操作性からも安定性からも望ましい。

かくして得られたカルボン酸とシアノアミンとの固溶体は、結晶の形態をとり、成形性に優れ、各種素子に賦形することができる、非線形光学応用分野に適用することができる。

[実施例]

以下に実施例を用いて、本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例中、%は特に断らない限り

り、重量を計りた。

また、実施例中、第2高調波発生の測定は、次のように行った。

すなわち、エフ・カーラル・クルツ (S. K. Kutzler) らによるジャーナル・オブ・アブリイド・フィジックス (J. Appl. Phys.) 39巻、3798頁 (1968年) 中に記載されている方法に準拠して本発明の粉末に対して行った。入射光源として、Nd: YAGレーザ (2 KW / 2 Hz パルス) の 1.06 μm の光線を使用、ガラスセル中に充填した粉末サンプルに照射し、発生した緑色光を検知することにより行った。

代表的なカルボン酸の合成例

参考例 1 「2-シアノ-5-(4-メトキシフェニル)-2-シアノタジユノン酸〔化合物(1)〕の合成」

1. 72 g の水酸化ナトリウムを含む 40% 水溶液にシアノ酢酸メチル 2.51 g を加え、さらに攪拌下に p-メトキシシンナムアルデヒド 2.76 g を加えて、85℃に加熱し、40時間

%、H: 2.93%、N: 12.80%となり、計算値の C: 55.02%、H: 2.75%、N: 12.84% とよい一致を示した。

λ_{max} は、302 nm であった。

参考例 3 「3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸〔化合物(3)〕の合成」

p-ニトロベンズアルデヒド 2.9.76 g に代えて、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド 2.5.38 g を用いる以外は、参考例 2 と同様にシアノ酢酸メチルとの反応を水酸化ナトリウム水溶液中で行い、得られた固体をエタノールから再結晶を 2 回繰り返して目的物 1.9.84 g を得た。

融点は 206.1℃、元素分析値は C: 61.94%、H: 4.78%、N: 6.04% となり、計算値の C: 61.79%、H: 4.76%、N: 6.01% とよい一致を示した。

λ_{max} は、353 nm であった。

赤外吸収スペクトルには、波数 2,221 cm⁻¹ に CN 基、1,595 cm⁻¹、1,573 cm⁻¹、

揮発を防続した。反応終了後、12 N 塩酸に加え、固体を回収した。

この固体をメタノール / 水混合浴媒で再結晶し、目的物 1.9 g を得た。このものの融点は 230℃、元素分析値は、C: 68.00%、H: 4.90%、N: 5.99% となり、計算値の C: 68.10%、H: 4.85%、N: 6.11% とよい一致を示した。

紫外可視スペクトルの吸収極大波長は、375 nm (メタノール浴媒中) であった。

参考例 2 「2-シアノ-3-(4-ニトロフェニル)-2-シアノタジユノン酸〔化合物(2)〕の合成」

1.2.77 g の水酸化ナトリウムを含む 40% 水溶液にシアノ酢酸メチル 3.0.39 g を溶解させたのち、チノソ霧閉気下に p-ニトロベンズアルデヒド 2.9.76 g を加え、51時間攪拌加热還流を維持した。反応後、12 N 塩酸に加え、沈殿を回収した。この固体をメタノールから、再結晶を繰り返し、收率 51% で結晶を得た。

融点 207℃、元素分析値は、C: 55.91

1.512 cm⁻¹ にベンゼン環ならびに共役二重結合の存在を認めた。

参考例 4～9 「各種カルボン酸〔化合物(4)～(9)〕の合成」

参考例 3 と同様な方法で第 1 表に示す各種カルボン酸〔化合物(4)～(9)〕（それぞれ参考例 4～9 に対応する）を合成した。

第 1 表

化合物番号	化学構造	融点℃	λ_{max}
4	<chem>*c1ccc(cc1)-CH=C(C#N)C(=O)O</chem>	229	320
5	<chem>(*C(*)=N)c1ccc(cc1)-CH=C(C#N)C(=O)O</chem>	226	399
6	<chem>(*C(*)=N)c1ccc(cc1)-CH=CH-C(=O)C#N</chem>	288	440
7	<chem>c1ccc(cc1)-CH=C(C#N)C(=O)O</chem>	210	295
8	<chem>c1ccc(cc1)-CH=C(CH=C(C#N)C(=O)O)C</chem>	212	320
9	<chem>c1ccc(cc1)-CH=CH-CH=C(C#N)C(=O)O</chem>	238	360

実施例1「固溶体の形成(形成方法(A))」

参考例1で得られた化合物(1)2.0gとD-シアノアニリン(シアノアミン種、C)2.0gを粉末でよく混ぜ合わせ、エタノール60mlに加熱溶解し、均一溶液を室温まで冷却することで4.0gの黄色結晶を得た。

この固体を粉碎し第2高調波発生能を調べたところ、尿素の約3倍の強度を示した。

実施例2「固溶体の形成(形成方法(B))-(110°C)」

参考例1で得られた化合物(1)2.0gとD-シアノアニリン(シアノアミン種、C)2.0gを粉末でよく混ぜ合わせ、これを110°Cに20分静置した。

混合系は、均一な液状となり室温に冷却すると結晶固体が析出した。

この結晶をよく粉碎して第2高調波発生能を調べたところ、尿素の約3倍の強度を示した。

実施例3「固溶体の形成(形成方法(B))-(130°C)」

参考例1で得られた化合物(1)2.0gとD-シアノアニリン(シアノアミン種、C)2.0gを粉末でよく混ぜ合わせ、これを3°Cに20分間静置した。混合系は、均一な液状となり、室温に冷却すると結晶固体が析出した。

これをよく粉碎して、第2高調波発生能を調べたところ、尿素の約5倍の強度を示した。

実施例4～15(固溶体の形成)

実施例1の形成方法(A)または実施例2の形成方法(B)で第2表に示すシアノアミンとの固溶体を作成し、その第2高調波(SHG)発生能(対尿素比)を調べた。

結果を第2表に示す。

ただし、シアノアミン種、Eは1-シアノ-4-アミノナフタレンを表す。

(発明の効果)

本発明のシアノアミン系化合物の反転対称性のない結晶性化合物は、非線形光学効果が大きいので光データ処理、情報処理または光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、あるいは光演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として広く利用することができる。

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 白井重隆

実施例	化合物番号-シアノアミン種	形成方法-温度	SHG発生能(対尿素比)
4	2-D	B-120	5
5	2-C	B-130	3
6	2-C	A	2
7	3-D	B-160	6
8	3-D	A	4
9	4-C	B-130	4
10	4-E	B-130	3
11	5-D	A	2
12	6-C	B-160	2
13	7-D	A	3
14	8-E	B-160	弱い
15	9-C	B-130	5
16	9-D	B-130	4